

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

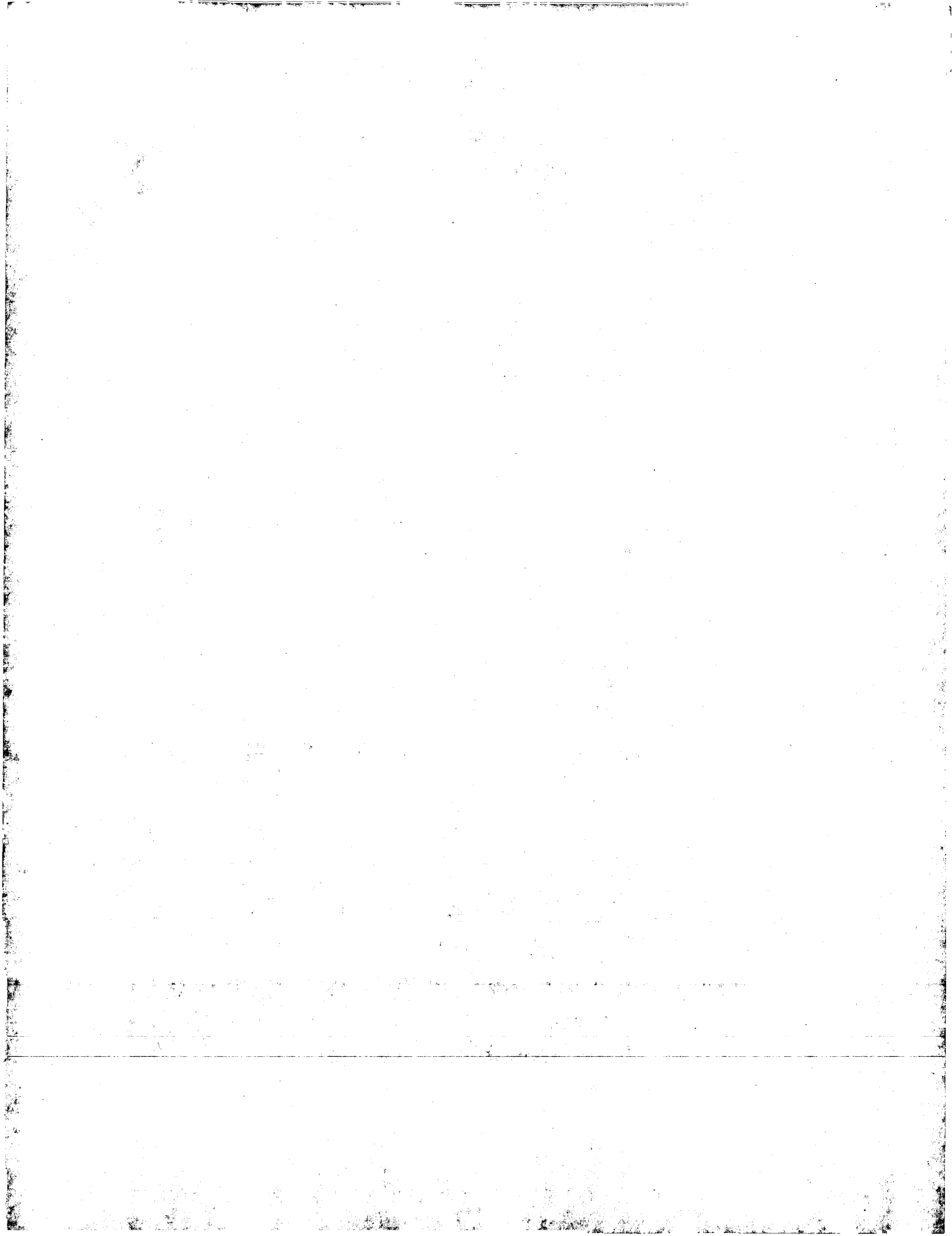
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Int. Cl.:

C 08 g, 47/00

Deutsche Kl.:

39 b5, 47/00

1
9
1

10

11

21

22

43

44

45

Patentschrift 1 669 965

Aktenzeichen: P 16 69 965.3-43 (D 53395)

Anmeldetag: 22. Juni 1967

Offenlegungstag: —

Auslegetag: 4. März 1971

Ausgabetag: 7. Oktober 1971

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

23. Juni 1966

33

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

559729

54

Bezeichnung:

Molekülvergrößerungsinhibitoren in härtbaren Gemischen aus Organosiliciumverbindungen

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

73

Patentiert für:

Dow Corning Corp., Midland, Mich. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Pass, B., Dr., Rechtsanwalt, 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Kookootsedes, Gust John; Plucddemann, Edwin Paul; Midland, Mich (V. St. A.)

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

BE-PS 551 803

GB-PS 800 554

Formmassen auf Grundlage von Organopolysiloxanen, die durch Reaktion von Si-gebundenen Wasserstoffatomen mit Si-gebundenen endständig-ungesättigten Olefinresten härten, sind bekannt und beispielsweise in den kanadischen Patenten 599 891 und 716 144 beschrieben. Obwohl derartige Systeme erst bei schwach erhöhten Temperaturen durchhärten, beginnt die Härtung selbstverständlich bereits bei Raumtemperatur, was sich durch Zunahme der Viskosität äußert. Bei zahlreichen Anwendungsarten ist es aber außerordentlich störend, wenn der Verbraucher mit einem während der Verarbeitung immer zäher werdenden Produkt zu kämpfen hat.

Es wurde nun gefunden, daß organische Verbindungen, die aliphatische Dreifachbindungen enthalten und einen Siedepunkt von mindestens 25°C haben, als ausgezeichnete Härtungsinhibitoren für derartige Formmassen verwendet werden können.

Erfindungsgemäß wird daher die Verwendung von organischen oder Organosiliciumverbindungen mit einem Siedepunkt von mindestens 25°C und mindestens einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppe, die frei sind von Stickstoff- und Phosphoratomen, Carboxyl-, Mercapto- und Carbonylgruppen, die in α -Stellung zu den aliphatisch ungesättigten C-Atomen stehen, in solchen Mengen, daß je Mol Platin mindestens 2 Mol der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppen vorhanden sind, als Molekülvergrößerungsinhibitoren in härtbaren Gemischen aus:

- (1) Organosiliciumverbindungen, die je Si-Atom ein bis drei einwertige Kohlenwasserstoff-, halogenierte Kohlenwasserstoffreste ohne aliphatische Mehrfachbindungen oder Cyanoalkylreste, je Molekül mindestens einen einwertigen, endständig ungesättigten Olefinrest enthalten und 35 worin die restlichen Valenzen der Si-Atome mit zweiwertigen Siloxansauerstoffatomen, Kohlenwasserstoff-, Kohlenwasserstoffätherresten ohne Dreifachbindungen oder Halogenarylenresten abgesättigt sind, die jeweils 2 Si-Atome miteinander verbinden.
- (2) Organosiliciumverbindungen, die mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom je Molekül, außerdem bis zu zwei einwertige Kohlenwasserstoff-, halogenierte Kohlenwasserstoffreste ohne aliphatische Mehrfachbindungen oder Cyanoalkylreste je Si-Atom enthalten, und worin die restlichen Valenzen der Si-Atome mit zweiwertigen Siloxansauerstoffatomen, Kohlenwasserstoff-, Kohlenwasserstoffätherresten ohne aliphatische Mehrfachbindungen oder Halogenarylenresten abgesättigt sind, die jeweils 2 Si-Atome miteinander verbinden, wobei die Summe der durchschnittlichen Anzahl der einwertigen, endständig-ungesättigten Olefinreste je Molekül von (1) und der durchschnittlichen Anzahl der Si-gebundenen Wasserstoffatome je Molekül von (2) größer als 3 ist und
- (3) Platinkatalysatoren in Mengen von mindestens 0,5 ppm-Pt, bezogen auf das Gesamtgewicht von (1) und (2), beansprucht.

Der hier verwendete Ausdruck »härtpare« bedeutet, daß die Gemische die Fähigkeit haben, Verbindungen mit vergrößertem Molekulargewicht zu bilden.

Es ist zwar allgemein bekannt, daß Formmassen auf Grundlage von Organopolysiloxanen, Härtungskatalysatoren und hochaktiven Kieselsäurefüllstoffen bei der Lagerung mehr oder weniger verhärten, was

im allgemeinen als »Verstrammung« bezeichnet wird und vermutlich auf die Ausbildung von chemischen und/oder van der Waalschen Bindungen zwischen Füllstoff und Organopolysiloxanen zurückzuführen ist. Diese Verstrammung kann durch mechanische Maßnahmen, wie Verwalzen, jedoch rückgängig gemacht werden. Statt dessen kann auch durch Zugabe von Plastifizierungsmitteln, wie Alkylendioxydiorganosilanen gemäß der belgischen Patentschrift 551 803 bzw. der dieser entsprechenden britischen Patentschrift 800 554, eine verbesserte Lagerstabilität erzielt werden.

Die Viskositätszunahme in härtbaren Gemischen der oben definierten Art beruht indessen auf einer irreversiblen Molekülvergrößerung der Organopolysiloxane selbst, die durch mechanische Maßnahmen nicht wieder rückgängig gemacht werden, sondern nur durch Zugabe der erfindungsgemäß verwendbaren Molekülvergrößerungsinhibitoren wirksam verhindert werden kann.

Vorzugsweise enthält Bestandteil (1) durchschnittlich mindestens zwei endständig-ungesättigte Olefinreste je Molekül und Bestandteil (2) durchschnittlich mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül. Die Härtung derartiger Verbindungen liefert Produkte von sehr hohem Molekulargewicht, die wertvolle Formmassen und Elastomere sind. Produkte mit einem niedrigeren Härtungsgrad können als fließfähige, dielektrische Giele, Abdichtungsmittel und für andere Zwecke verwendet werden, bei welchen es erwünscht ist, ein niedrigviskoses Material zu einem Produkt mit höherer Viskosität zu »härten«.

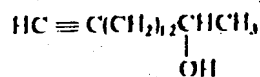
Wenn einer der Bestandteile (1) und/oder (2) mehr als zwei der Olefinreste bzw. SiH-Bindungen enthält, werden mehr zwischenmolekulare Bindungen gebildet und eine entsprechend festere Härtung erzielt. Die verschiedenen Maßnahmen zur Einstellung der Vernetzungsdichte eines bestimmten gehärteten Materials sind bekannt, so daß sich die Beschreibung im einzelnen hier erübrigt.

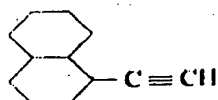
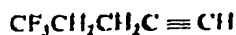
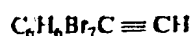
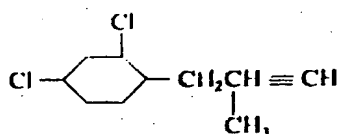
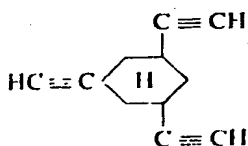
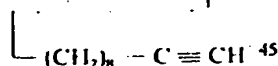
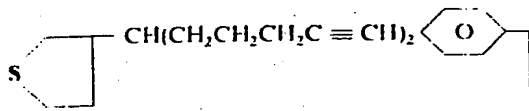
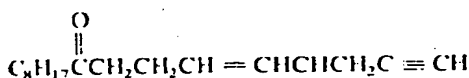
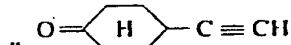
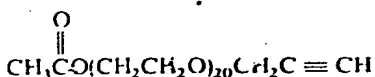
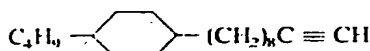
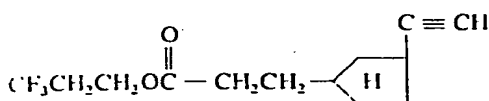
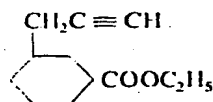
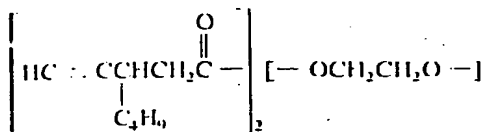
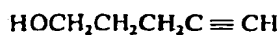
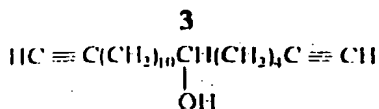
Gemische, die den erfindungsgemäß verwendeten Zusatz enthalten, sind unter vergleichbaren Bedingungen langsamer zu härten als gleiche Gemische ohne Mitverwendung der erfindungsgemäß verwendeten Inhibitoren. Sie sind unbeständiger als solche Gemische, die beispielsweise Benzotriazolinhibitoren enthalten, da die erfindungsgemäß verwendeten Inhibitoren sich im allgemeinen verflüchtigen, wenn die Gemische nicht in geschlossenen Behältern aufbewahrt werden.

Das mit den erfindungsgemäß verwendeten Zusätzen erzielte Ergebnis besteht darin, daß Gemische bei Raumtemperatur oder niedriger Temperatur unter Luftzutritt härten, während unter Luftausschluß die Härtung verhindert und/oder verzögert wird.

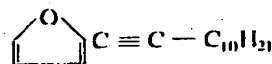
Es ist vorteilhaft, wenn die Bestandteile, die erfindungsgemäß als Härtungsinhibitoren verwendet werden, einen Siedepunkt von nicht mehr als 250°C bei Atmosphärendruck haben. Der Siedepunkt liegt jedoch mindestens bei 25°C, um eine zu rasche Verflüchtigung und Härtung zu vermeiden.

Beispiele für die erfindungsgemäß verwendbaren Härtungsinhibitoren sind organische Verbindungen der Formeln

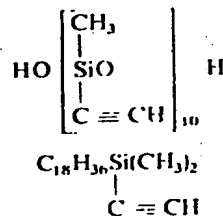
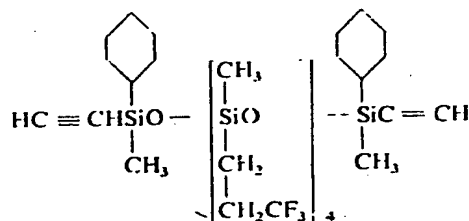
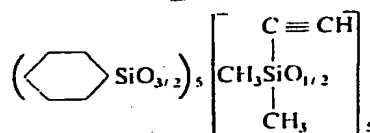
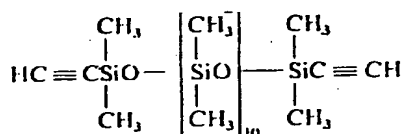




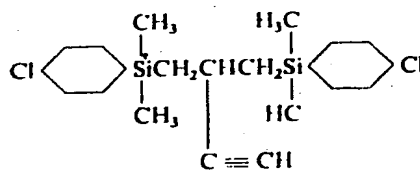
oder



Alkylsubstituierte Organosiliciumverbindungen,
z. B. solche der Formeln



oder



sind gleichfalls wirksam, sowie die in den Beispielen
aufgeführten Acetylenverbindungen.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäß verwen-
deten Inhibitoren sekundäre oder tertiäre Alkyl-
alkohole, die vorteilhaft in einer Konzentration von
mindestens 0,1 Gewichtsprozent vorhanden sind.

Als Bestandteile (3) können beliebige Platinkataly-
satoren, wie Platin/Tierkohle oder Aluminiumoxid,
Chlorplatinisäure oder Reaktionsprodukte von Chlor-
platinisäure und Olefinen oder Organosiliciumver-
bindungen, die Olefinreste enthalten, verwendet wer-
den.

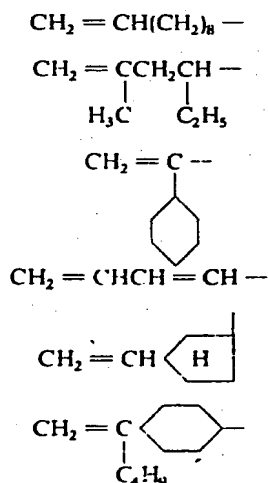
Die Bestandteile (1) und (2) sind bekannte Pro-
dukte, die in der kanadischen Patentschrift 738 027
und zahlreichen anderen Literaturstellen beschrieben
werden.

Die Organosiliciumverbindungen (1) können kurzartige, flüssige oder praktisch nicht mehr fließfähige Hochpolymere sein, die üblicherweise bei der Herstellung von Organopolysiloxanclastomeren Verwendung finden.

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste in den Organosiliciumverbindungen (1) sind Alkylreste, wie Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, tert. Butyl-, Octadecyl- oder Myricylreste, Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, Alkenylreste, wie Vinyl- oder Cyclohexenylreste, Arylreste, wie Benzyl- oder 2-Phenyl-äthylreste, Alkarylreste, wie Toluyl- oder Xylylreste, oder Arylreste, wie Phenyl-, Naphthyl-, Xenyl- oder Anthracylreste.

Beispiele für einwertige halogenierte Kohlenwasserstoffreste und Cyanoalkylreste sind Chlormethyl-, 3,3,3-Trifluorpropyl-, 2,3-Dibromcyclopentyl-, Iodphenyl-, Dichlornaphthyl-, 2-Cyanoäthyl-, 2-Cyano-propyl- oder *m*-Cyanooctadecylreste.

Beispiele für endständig-ungesättigte, einwertige Olefinreste sind Allylreste oder Reste der Formeln

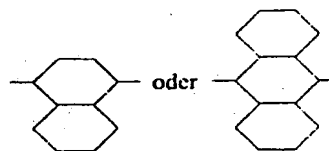
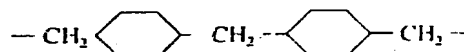
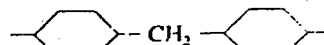
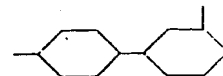
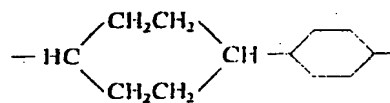
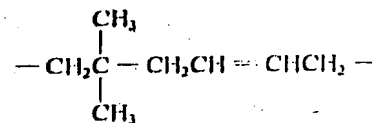
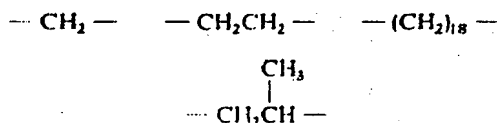


oder beliebige andere einwertige Kohlenwasserstoffreste mit der Gruppierung $\text{CH}_2 = \text{C} =$, wobei Vinylreste bevorzugt sind.

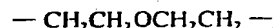
Die einwertigen organischen Reste in (1) können gleich oder verschieden sein. Außerdem können auch die endständig-ungesättigten Olefinreste gleich oder verschieden sein. Sowohl die Organosiliciumverbindungen (1) als auch (2) können Mischpolymerisate oder Mischpolymerisatgemische sein.

Die restlichen Valenzen der Si-Atome in den Organosiliciumverbindungen (1) können durch zweiwertige Atome oder Reste der genannten Arten abgesättigt sein, wobei eine oder mehr dieser Bindungen vorhanden sein können.

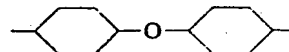
Beispiele für zweiwertige Kohlenwasserstoffreste sind solche der Formeln



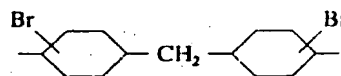
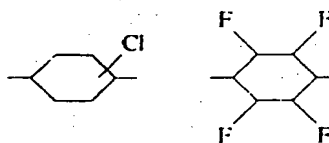
für Kohlenwasserstoffätherreste solche der Formeln



oder



und für Halogenarylenreste solche der Formeln



Die Organosiliciumverbindungen (1) können nach verschiedenen bekannten Verfahren hergestellt werden. So können einwertige Kohlenwasserstoffreste beispielsweise durch das sogenannte »Direktverfahren« oder durch eine Reaktion nach Grignard oder in einigen Fällen durch eine Pseudo-Friedel-Crafts-Reaktion eingeführt werden. Die organischen Reste können jedoch auch nach anderen bekannten Verfahren eingeführt werden. Siloxanbindungen können durch Hydrolyse von Si-gebundenen hydrolysierbaren Gruppen, wie Halogenatomen, Alkoxy- oder Acyloxyresten, in bekannter Weise eingeführt werden. Zweiwertige organische Reste können durch Synthesen nach Wurtz oder Grignard eingeführt werden.

Die Bestandteile (2) mit beliebigen der oben aufgeführten Reste können gleichfalls nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Vorzugsweise sind sowohl die Bestandteile (1) als auch (2) Organopolysiloxane. Als Bestandteile (1) sind Organopolysiloxane mit durchschnittlich 1,98 bis 2,05 organischen Resten je Si-Atom, wobei die organischen Reste Vinyl-, Methyl-, Phenyl- oder 3,3,3-Trifluorpropylreste sind, und durchschnittlich zwei bis fünf Vinylgruppen je Molekül besonders bevorzugt. Als Bestandteile (2) sind Organopolysiloxane mit durchschnittlich 3 bis 75 Si-gebundenen Wasserstoffatomen je Molekül besonders bevorzugt.

Die einzelnen Bestandteile der Gemische mit dem erfindungsgemäß verwendeten Zusatz können auf beliebige Weise miteinander vermischt werden, beispielsweise durch Mischdispargieren in einem Lösungsmittel oder einem anderen flüssigen Dispersionsmittel, wie einem Emulsionsträger, oder durch Vermahlen oder Verwalzen.

Den härtbaren Gemischen können häufig zur Verbesserung der Festigkeitseigenschaften ihrer gehärteten Formen Füllstoffe, wie Glasfasern, Quarz, Aluminiumoxid oder Diatomeenerde, pyrogen in der Gasphase gewonnene Siliciumdioxidarten, Hydrogele oder Aerogele, Siliciumdioxidarten, die durch Behandlung mit Trimethylchlorsilan, Hexamethyldisilazan und Triphenyltrimethylcyclotrisiloxan hydrophobiert worden sind, oder andere bekannte Füllstoffe zugelegt werden.

Außerdem können noch weitere Zusatzstoffe enthalten sein, wie Mittel zur Verhinderung der bleibenden Verformung, Organosiloxan- und organische Weichmacher, Streckmittel zur Herabsetzung der Viskosität, insbesondere solche, die auf das Material während des Härtens aufgeschöpft werden können, wie Styrol.

Das molare Verhältnis der aliphatisch-ungesättigten Reste in (1) zu den Si-gebundenen Wasserstoffatomen in (2) kann von entscheidender Bedeutung sein, und das Verhältnis dieser beiden liegt vorzugsweise zwischen 0,67 und 1,5. Andererseits gibt es Fälle, bei denen diesem Verhältnis keine besondere Bedeutung zukommt. Wenn die Komponente (1) beispielsweise durchschnittlich sechs aliphatisch-ungesättigte Gruppen je Molekül hat, würde der Einsatz einer äquivalenten molaren Menge an Si-gebundenen Wasserstoffatomen zu einer Härtung führen, die für den gewünschten Endzweck zu fest ist. In diesem Fall können entsprechend geringere als äquivalente Mengen an SiH-Bindungen eingesetzt werden, um den gewünschten Härtegrad zu erreichen. Wenn jedoch ein Maximum an Stabilität gefordert wird, ist es am besten, die molaren Mengen an Si-gebundenen Wasserstoffatomen in (2) den aliphatisch-ungesättigten Resten in (1) anzupassen.

Die härtbaren Gemische sind stabile, zu Elastomeren härtbare Form- und Einbettungsmassen. In teilweiser Abhängigkeit von der Flüchtigkeit des speziellen erfindungsgemäß verwendeten Zusatzmittels, das für den jeweiligen Verwendungszweck ausgewählt wird, können bei Raumtemperatur oder bei niedriger Temperatur härtende Massen hergestellt werden, die bei Lagerung in luftdichten Behältern ziemlich stabil sind, oder Formmassen, die bei hohen Temperaturen härtend, aber dafür ziemlich stabil sind, wenn sie bei Raumtemperatur der Luft ausgesetzt

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäß verwendeten Zusatzmittel für die Verwendung in sogenannten Einkomponentenmassen auf Organopolysiloxangrundlage, die in Gegenwart von Platinmetallen, durch eine Additionsreaktion zwischen Si-gebundenen Wasserstoffatomen und einwertigen endständig-ungesättigten Olefinresten härten. Die erfindungsgemäßen Inhibitoren erlauben eine Lagerung dieser Formmassen über beträchtliche Zeitspannen unter Luftausschluß, ohne daß eine Härtung derselben eintritt.

Die meisten der härtbaren Gemische können gegebenenfalls bei Luftausschluß durch Erhitzen gehärtet werden.

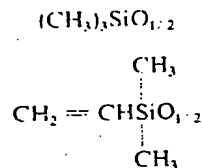
Die erfindungsgemäß verwendeten Zusätze zeigen in den härtbaren Gemischen häufig eine besonders wirksame Härtungsverhinderung, wenn sie in einem flüchtigen Verdünnungsmittel dispergiert sind, z. B. in organischen Lösungsmitteln, wie Xylol, Toluol, Heptan, Methylisobutyron, Isopropanol, Tetrahydrofuran, Dibutyläther, 1,1,1-Trichloräthan, Chlorbenzol, Trichlortrifluoräthan oder Chloroform. Wasser kann unter den Bedingungen als Verdünnungsmittel verwendet werden, wenn eine geringe Hydrolyse der vorhandenen SiH-Bindungen eintritt. Vorteilhaft beträgt die Menge des Verdünnungsmittels 60 bis 99 Gewichtsprozent der Dispersion.

Werden die oben geschilderten Dispersionen zum Verdampfen stengelassen, härten die härtbaren Gemische anschließend in bekannter Weise. Derartige Dispersionen sind besonders wertvoll als Überzugsmassen für Metalle, Holz oder Glas.

Die Zusammensetzung der härtbaren Gemische kann so ausgewählt werden, daß diese hitzehärtbare Harze darstellen oder zu festen Elastomeren oder zu Gelen verschiedener Typen, die zum Einbetten und Einkapseln nützlich sind, härten. Die Natur des Produktes hängt in erster Linie von der Vernetzungsdichte und der Verteilung ab, so daß die Herstellung von verschiedenen Produkten im Rahmen der Erfindung liegt.

Beispiel 1

Verschiedene Proben zu 10 g wurden aus einer handelsüblichen, ungehärteten Organopolysiloxaneinheitsmasse mit folgenden Bestandteilen hergestellt: ein in den endständigen Einheiten Vinylgruppen enthaltendes Dimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 2000 cSt/25°C, ein in den endständigen Einheiten Trimethylsiloxangruppen enthaltendes Methylhydrogenpolysiloxan, das etwa 35 SiH-Gruppen enthält, ein Terpolymerisat aus Einheiten der Formeln



und $\text{SiO}_{2/2}$ und eine katalytische Menge (etwa 5 ppm) Platin in Form einer Chlorplatinlösung, in einem Verhältnis, daß etwa gleiche Mengen an $\equiv \text{SiH}$ - und $\equiv \text{SiCH} = \text{CH}_2$ -Einheiten vorhanden waren.

Zu den oben hergestellten Proben wurden die folgenden Inhibitoren zugegeben. Filme aus den oben hergestellten Proben wurden dann bei Raum-

temperatur stehengelassen, und andere Filme wurden auf 100 °C erhitzt, während die restlichen Proben in Ampullen verschlossen und entweder bei Raumtemperatur stehengelassen oder auf 100 °C erhitzt wurden.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt: Unter »Gelzeit« ist die Zeit in Minuten zu verstehen, die bis zur Bildung eines Gels erforderlich ist.

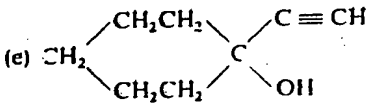
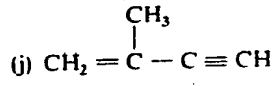
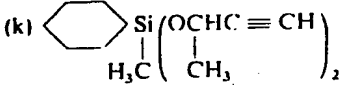
Inhibitor	Menge in g	Film bei Raumtemperatur		Film bei 100 °C, Härtingszeit in Minuten	Verschlossene Ampulle, Stehen bei Raumtemperatur	Verschlossene Ampulle, Erhitzen auf 100 °C, Gelzeit in Minuten
		nach 10-tägigem Stehen	nach 10-tägigem Stehen			
(a) keiner		gehärtet	gehärtet	10	Gel in 12 Stunden	15
(b) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{CH}$	0,02	schmierig	gehärtet	45	keine Veränderung in 3 Tagen	30
(c) desgl.	0,10	schmierig	gehärtet	45	desgl.	> 600
(d) Butin-2	0,02	gehärtet	gehärtet	15	Gel in 16 Stunden	20
(e) desgl.	0,10	schmierig	gehärtet	15	Gel in 32 Stunden	30
(f) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{CH}$	0,02	klebrig	gehärtet	30	keine Veränderung in 3 Tagen	450
(g) desgl.	0,10	klebrig	gehärtet	40	desgl.	> 600
(h) Phenylacetylen	0,02	klebrig	gehärtet	15	Gel in 32 Stunden	15
(i) desgl.	0,10	schmierig	gehärtet	15	kein Gel in 3 Tagen	15
(j) Alkoholysprodukt von $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}\equiv\text{CH}$ und Trimethoxysilan	0,02	flüssig	schmierig	45	keine Veränderung in 3 Tagen	75
(k) desgl.	0,10	flüssig	flüssig	40	desgl.	> 600
(l) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_3$	0,10	flüssig	flüssig	30	kein Gel in 3 Tagen	100

Beispiel 2

In Flaschen, die 55 g der platin-katalysierten ungehärteten Einbettungsmasse aus Beispiel 1 enthielten, wurden die folgenden Inhibitoren in solchen Proportionen zugegeben, daß pro Probe 0,0031 Mol $[-\text{C}\equiv\text{C}-]$ -Einheiten vorhanden waren.

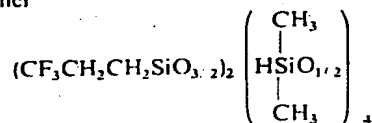
Dann wurde von jeder Einbettungsmasse ein 0,32 cm dicker Film der Luft ausgesetzt, während die restliche Probe in der Flasche verschlossen bei Raumtemperatur stehengelassen wurde. In der folgenden Tabelle sind die erforderlichen Gel-Zeiten in Tagen angegeben:

Inhibitor	Gelzeit in Tagen	
	0,32 cm Film	verschlossene Flasche
(a) 2-Äthynylisopropanol	1	47
(b) 2-Äthynylbutan-2-ol	1	66
(c) 1-Hexin-3-ol	1	14
(d) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{CH}$	2	32

Inhibitor	Gelzeit in Tagen	
	0,32 cm Film	verschlossene Flasche
(e) 	2	82
(f) 2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol	5	~ 105
(g) 3,6-Dimethyl-4-octin-3,6-diol	5	32
(h) 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol	8	32
(i) 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol	2	~ 105
(j) 	1	82
(k) 	109	ungehärtet nach 178 Tagen
(l) Diphenylacetylen	2	2

Beispiel 3

Aus folgenden Bestandteilen wurde eine zu Elastomeren härthbare Masse hergestellt: 100 Gewichtsteile eines in den endständigen Einheiten Vinylgruppen enthaltenden hochviskosen Organopolysiloxans aus 1,3,3-Trifluorpropylmethylsiloxaneinheiten, 20 Gewichtsteile eines oberflächenaktiven Siliciumdioxids, das durch Behandlung mit sym.-Tris-3,3,3-trifluorpropyltrimethylcyclotrisiloxan in Gegenwart von Ammoniak hydrophobiert worden war, Spuren einer Chlorplatinlösung in ausreichender Menge, daß eine Konzentration von etwa 5 ppm Platin vorhanden war, 1,75 Gewichtsteile des Siloxans aus Einheiten der Formel



und 0,1 Gewichtsteil 2-Äthynylisopropanol.

Diese Masse wurde vermahlen, von Luft befreit und in einem Behälter verschlossen. Sie blieb nach einer Lagerung von mehr als 7 Tagen bei Raumtemperatur ungehärtet.

Eine Probe dieser Masse wurde als dünner Streifen auf eine Platte stranggepreßt und bei Raumtemperatur der Luft ausgesetzt. In etwa einer Stunde hatte sich auf der Masse eine Haut gebildet.

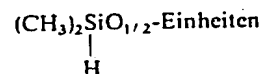
Ein dünner Streifen der Masse wurde auf 150°C erhitzt. Er härtete in weniger als einer Stunde zu einem festen Elastomeren.

Beispiel 4

Aus 100 Gewichtsteilen eines in den endständigen Einheiten Dimethylvinylsiloxangruppen enthaltenden hochviskosen Dimethylpolysiloxans, das 0,142 Molprozent Methylvinylsiloxaneinheiten enthielt, 55 Ge-

30 wichtsteilen gepulvertes Siliciumdioxid mit einer Oberfläche von 200 m²/g, 8 Gewichtsteilen eines flüssigen Hydroxylgruppenaufweisenden Dimethylpolysiloxans, 5 Gewichtsteilen Diphenylsilandiol und 1 Gewichtsteil eines flüssigen Methylvinylpolysiloxans wurde 35 eine Mischung hergestellt.

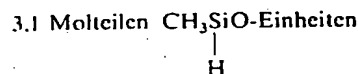
Diese Mischung wurde 3 Stunden auf 177°C erhitzt. Zu 100 Gewichtsteilen der oben hergestellten Mischung wurden 10 Gewichtsteile Aluminiumoxidtrihydrat, 1,5 Gewichtsteile eines flüssigen Mischpoly- 40 merisats aus 1,9 Molteilen



45 0,1 Molteil (CH₃)₃SiO_{1/2}-Einheiten,

4,9 Molteilen (CH₃)₂SiO-Einheiten

50 und



55

1 Gewichtsteil eines Reaktionsproduktes von Chlorplatinlösung und eines Vinylgruppen aufweisenden Organopolysiloxans (etwa 0,003 Gewichtsteile Platin und 0,25 Gewichtsteile 2-Äthynylisopropanol) zuge- 60 geben.

Diese Mischung wurde unter Luftausschluß aufbewahrt. Sie blieb über eine Woche ungehärtet. Da ungehärtetes Material wurde dann in der neunfachen Menge seines Gewichtes an Xylol dispergiert und blieb einige Wochen bei Raumtemperatur ungehärtet.

Nach Erhitzen eines Streifens dieser Mischung unter Luftzutritt auf 100°C bildete sich in etwa eine Stunde ein gehärtetes Elastomeres, das eine Norm

körper-B-Einreißfestigkeit von 13,4 kg/cm², eine Zugfestigkeit von 87,9 kg/cm² und eine Dehnung von etwa 590% hatte.

Patentansprüche:

1. Verwendung von organischen oder Organosiliciumverbindungen mit einem Siedepunkt von mindestens 25 °C und mindestens einer $\text{—C}\equiv\text{C—}$ Gruppe, die frei sind von Stickstoff- und Phosphor- 10
atomen, Carboxyl-, Mercapto- und Carbonylgruppen, die in α -Stellung zu den aliphatisch ungesättigten C-Atomen stehen, in solchen Mengen, daß je Mol Platin mindestens 2 Mol der $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 15
Gruppen vorhanden sind, als Molekülvergrößerungsinhibitoren in härtbaren Gemischen aus

(1) Organosiliciumverbindungen, die je Si-Atom ein bis drei einwertige Kohlenwasserstoff-, halogenierte Kohlenwasserstoffreste ohne aliphatische Mehrfachbindungen, oder Cyanoalkylreste, je Molekül mindestens einen einwertigen, endständig-ungesättigten Olefinrest 20
enthalten und worin die restlichen Valenzen der Si-Atome mit zweiwertigen Siloxansauerstoffatomen, Kohlenwasserstoff-, Kohlenwasserstoffätherresten ohne Dreifachbindungen oder Halogenarylenresten abgesättigt sind, 25
die jeweils 2 Si-Atome miteinander verbinden,

(2) Organosiliciumverbindungen, die mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom je Molekül, außerdem bis zu zwei einwertige Kohlenwasserstoff-, halogenierte Kohlenwasserstoffreste ohne aliphatische Mehrfachbindungen oder Cyanoalkylreste je Si-Atom enthalten, und worin die restlichen Valenzen der Si-Atome mit zweiwertigen Siloxansauerstoffatomen, Kohlenwasserstoff-, Kohlenwasserstoffätherresten ohne aliphatische Mehrfachbindungen oder Halogenarylenresten abgesättigt sind, die jeweils 2 Si-Atome miteinander verbinden, wobei die Summe der durchschnittlichen Anzahl der einwertigen, endständig-ungesättigten Olefinreste je Molekül von (1) und der durchschnittlichen Anzahl der Si-gebundenen Wasserstoffatome je Molekül von (2) größer als 3 ist und

(3) Platinkatalysatoren in Mengen von mindestens 0,5 ppm Pt, bezogen auf das Gesamtgewicht von (1) und (2).

2. Verwendung von sekundären oder tertiären Alkynylalkoholen für den in Anspruch 1 angegebenen Zweck.

3. Verwendung von Äthynylisopropanol, 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol, Isopropenylacetylen oder 2-Äthynylbutan-2-ol für den in Anspruch 1 angegebenen Zweck.